



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0052624
(43) 공개일자 2020년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 5/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 5/041 (2013.01)

C09K 5/042 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0135798

(22) 출원일자 2018년11월07일

심사청구일자 2018년11월07일

(71) 출원인

이선

서울특별시 송파구 송파대로28길 27, 101동 1409호 (가락동, 송파성원상떼빌)

오경화

울산광역시 동구 서부길 1, X동 404호 (서부동, 외국인사택)

(뒷면에 계속)

(72) 발명자

오 석 재

인천광역시 남동구 백범로124번길 127, 504동 1103호 (만수동, 주공아파트)

오경화

울산광역시 동구 서부길 1, X동 404호 (서부동, 외국인사택)

(74) 대리인

민만호, 송재욱

전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 비가연성 친환경 냉매

(57) 요약

본 발명은 자동차용 에어컨, 가정용 냉장고, 정수기, 상업용 냉동기 등에 사용되며, 비가연성이므로 사용자에게 안전하게 사용할 수 있고, 기존의 냉동 사이클 CFC-12, HFC-134a, HFO-1234yf 등의 냉매를 사용한 냉동기구를 개조하거나 변경하지 않고도 Drop-in 타입으로 사용이 가능한 트리플루오로아이오드메탄(CF3I) 75~86부피부, 프로판(C₃H₈) 14~25부피부, 헥사메틸 실리콘 오일 0.1~0.5부피부로 조성되거나, 이소부탄(C₄H₁₀) 이 더 추가된 비가연성 친환경 냉매에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C09K 5/044 (2013.01)

(71) 출원인

오 석 재

인천광역시 남동구 백범로124번길 127, 504동 110
3호 (만수동, 주공아파트)

주식회사 레미

대구광역시 달서구 성서4차첨단로 214, 렉서스서대
구센터 1층 (월암동)

명세서

청구범위

청구항 1

비가연성 친환경 냉매에 있어서,

트리플루오로아이오드메탄(CF₃I) 75~86부피부, 프로판(C₃H₈) 14~25부피부, 헥사메틸 실리콘 오일 0.1~0.5부피부로 구성되어 있음을 특징으로 하는 비가연성 친환경 냉매.

청구항 2

청구항 1에 이소부탄(C₄H₁₀)이 더추가되어 조성된

트리플루오로아이오드메탄(CF₃I) 75~86부피부, 프로판(C₃H₈) 8~13부피부, 이소부탄(C₄H₁₀) 6~12부피부, 헥사메틸 실리콘 오일 0.1~0.5부피부로 구성되어 있음을 특징으로 하는 비가연성 친환경 냉매

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 일반적으로 자동차 에어컨, 가정용 냉장고, 냉동기 등의 냉동 기구에 기술적 설계 변화 없이 종래의 CFC계, HCFC계, HFC계, HFO계 냉매를 대체 상용이 가능하고 비 연소, 비폭발성의 안전성과 압축기 등의 금속의 부식이 없고 냉동시스템에서도 안정적이며 인체에 유해성이 전혀 없이 사용할 수 있는 상온에서 기체인 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I), 프로판(C₃H₈) 및 이소부탄(C₄H₁₀)으로 조성된 근 공비 비가연성 친환경 냉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

현재 사용 중인 냉매에는 CFC(Chloro-Fluoro-Carbon), HFC(Hydro-Fluoro- Carbon), HCFC(Hydro-Chloro-Fluoro-Carbon), HFO(Hydro-Fluoro-Propene), HC (Hydrocarbon) 등이 있다. CFC 와 HCFC는 대기에 방출 시 화합물들이 쉽게 분해되지 않아 대기권으로 이동하여 오존과 결합하고 오존층을 파괴하여, CFC는 이미 몬트리올 협약에 따라 전 세계가 1996년에 사용을 금지하였고, HCFC는 2030년에 사용을 금지하기로 협의하고 사용량을 감축해 나가고 있다. 이들 냉매를 대체하여 서로 다른 HFC와 HFC혼합냉매를 사용해왔으나 이들 냉매 또한 지구 온난화지수가 높아 유럽을 중심으로 2017년부터 생산되는 모든 차량의 신규 냉각 시스템에는 사용을 금지하고 대신 HFO냉매나 HFO혼합냉매를 사용하고 있다. 그러나 이들 냉매는 산업에 미치는 영향은 매우 크나 가격경쟁력이 떨어져 소비자들이 사용을 기피하고 있다.

[0005]

최근 2~3년 전 부터 유럽을 중심으로 가정용 냉장고나 정수기 등 소형 냉동고는 HC(Hydrocarbon)냉매인 R-600a(Isobutane)를 사용하고 있고, 소형 에어컨은 R-290 (Propane)을 사용하고 있다. HC 자연냉매는 오존층 파괴와 지구 온난화에 영향을 주지 않지만 대기로 분출되면서 한정된 영역 안에서 가연성이 있기 때문에 폭발의 위험성이 있어 사용에 제한을 준다.

[0007]

몬트리올 의정서 혹은 교토협약, 파리 키갈리 협정에 의거하여 HCFC, HFC는 가까운 시일 내에 사용전폐의 위기를 맞을 것이며, HC 혼합냉매(Hydrocarbon blend)는 가연성 때문에 ISO 817-2014-5-15의 규정과 미국의 SNAP(Significant New Alternative Policy)등에서 57g 이하로 사용을 제한한 상태이나 머지않아 상업용으로도 인정받을 수 있을 것으로 예상된다. 현재 냉매 연구가들의 관심은 비가연성 HC 혼합냉매에 있다. 그러나 적절한 혼합부피% 비율의 선택적으로 만들어진 근 공비 비가연성 혼합냉매(R-400계)는 아직 개발되지 않았으며, 아직도 지구 온난화 지수가 GWP=600 이상인 일반적인 혼합냉매는 개발되어 있으나 온도 구배가 커서 냉동시스템 안에서

불규칙적인 작동을 일으키는 문제가 있다.

[0009] 잘 알려진 바와 같이 일반적으로 냉동기는 압축기, 응축기, 수액기, 팽창밸브, 증발기, 유수분리기 등으로 구성되어 냉동 사이클 동작을 수행하며, 이때 냉매는 증발기에서 팽창밸브를 통하여 분사되어 증발되면서 주위의 온도를 흡수하고(흡열반응), 증발된 냉매는 압축기에 의하여 압축되어 유수분리기를 거쳐 응축기로 보내져 응축(발열반응)된 다음, 수액기로 환수되는 냉동 사이클 작동을 반복하여 냉동하게 되어있다. 이때 사용되는 대표적인 냉매로는 적은 압력과 작은 온도차에서 응축과 기화가 잘되는 암모니아, 탄산가스, 염화불화탄소(이하 “CFC” 계라 한다). 즉 불소를 포함한 탄소화합물로서 Freon계 가스 및 HFC(Hydrofluorocarbon)계 가스인 R-11(CCl_3F), R-12(CCl_2F_2), R-13(CClF_3), R-22(CHClF_2), R-113($\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CClF}_2$), R-114($\text{ClF}_2\text{C}-\text{CClF}_2$), R-134a(CF_3CFH_2), R-500(R12/R152a) 및 R-502(R22/R115)등이 사용되고 있다(여기서 R은 냉매의 약자 Refrigerant에서 유래한 것임).

[0011] 이들 냉매 중 암모니아는 냉매의 독성과 금속부식성, 조해성, 인체에 대한 유해성의 문제가 있으나 이를 해결한 프레온계 가스의 냉매는 냉동능력이 양호하고 독성과 폭발성, 금속 부식성 및 인체의 유해성이 전혀 없는 매우 우수한 냉매로 개발되어 사용되어왔다. 그러나 최근 CFC계의 냉매가 성층권의 오존(O3)을 파괴하는 사실이 판명되어 1996년부터 전폐되어 사용을 금지하고, 지구 온난화 현상을 유발하는 물질인 특정 프레온 R-11(CCl_3F), R-12(CCl_2F_2), R-13(CClF_3), R-22(CHClF_2), R-113 ($\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CClF}_2$), R-114($\text{ClF}_2\text{C}-\text{CClF}_2$), R-500(R12/R152a) 및 R-502(R22/R115)는 물론 HFC(Hydrofluorocarbon)계인 R-134a(CF_3CFH_2)나 R-22(HCFC Hydrochloro fluorocarbon)계 또한 사용규제 대상이 되어 2017년부터 감축해나가고 있다. 이들 냉매 중 R-134a는 주로 자동차용 에어컨, 가정용 전기냉장고 등의 비교적 소형냉동기에 사용되고 있으며, R-22(“HCFC” 계라 한다)는 R-134a에 비하여 용적 당 냉동능력이 크므로 중대형의 압축기에 사용되어 가정용 및 산업용 에어컨 등에 사용되고 있다.

[0013] 이 “CFC” 계 Freon R-113($\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CClF}_2$), R-114($\text{ClF}_2\text{C}-\text{CClF}_2$)는 주로 터보 냉동기에 사용되고 있고, R-115와 R-22를 혼합하여 공비 혼합냉매 R-502로 하여 저온용의 냉매로서 사용되고 있다.

[0015] 또 프레온 냉매에 공기와 수분이 섞이면 불화수소산이 발생되어 압축기와 파이프 등에 부식을 일으키는 결점이 있다. 이 때문에 silica gel 등의 건조제를 이용한 방법으로 종래의 프레온 냉동기는 수분을 제거하는 방식을 채택하지 않으면 안되었다. 또한 냉동기에는 압축기 등을 기계적 마모로부터 보호하기 위하여 윤활유로 냉동유가 사용되고 있는 바 이 냉동유는 저온에서도 윤활성을 잃지 않고 냉매와 안정적으로 공유했 수 있는 것을 구해야 한다. 프레온계 냉매의 경우 냉동유는 어느 온도까지 냉동유와 냉매가 녹아서 합쳐진다.

[0016]

[0017] 국내등록특허공보 등록번호 제1009764490000(2010.08.11)호에는 에탄계인 1,1-디플루오로에탄(R-152a)을 55~65kg, 트리플루오르메틸아이오드(CF_3I)를 10~25kg, 프로필렌(R-1270)을 10~19 kg, 프로판(R-290)을 3~5kg, 에탄(R-170)을 2~5kg, 헥사 메틸 실리콘 오일은 0.1~1.5kg으로 구성되어 있으며, 오존층 파괴지수(ODP)가 0이며, 지구 온난화 지수(GWP)가 79인 냉매조성물이 공개되어 있고,

[0019] 국내등록특허공보 등록번호 제1009764480000(2010.08.11)호에는 탄화수소계인 프로판(R-290) 50~56kg과 이소부탄(R-600a) 40~49kg을 기본으로 하고 노말 부탄 (R-600) 2~5kg과 프로필렌(R-1270) 1~3kg을 첨가하고 큰 공비를 만들기 위하여 헥사 메틸 실리콘 오일을 첨가제로서 0.5~1kg을 첨가한 오존층 파괴지수(ODP)가 0이며, 지구 온난화 지수(GWP)가 3인 혼합냉매 조성물이 기재되어 있고,

[0021] 국내등록특허공보 등록번호 제1011393770000(2012.04.17.)호에는 프로판(R-290) 80~99kg, 디메틸 에테르(R-

E170) 1~20kg을 첨가하고 공비(Azeotropic Refrigerant Mixtures)를 만들기 위하여 헥사 메틸 실리콘 오일을 첨가제로서 0.5~1kg을 첨가한 오존층 파괴지수(ODP)가 0이며, 지구 온난화 지수(GWP)가 3인 냉매조성물이 공개되어 있고,

[0023] 국내등록특허공보 등록번호 제1009692570000(2010.07.02)호에는 에탄계인 1,1-디플루오로 에탄(R-152a) 85~98kg, 1,1,1,2-테트라 플로로 에탄(R-134a) 1~5kg, 프로필렌(R-1270) 0.5~5kg, 프로판(R-290) 1~5kg과 헥사 메틸 실리콘 오일 0.1~0.5 kg으로 구성되어 있으며, 오존층 파괴지수(ODP)가 0이며, 지구 온난화 지수(GWP)가 128.2인 냉매조성물이 공개되어 있음을 알 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0025] (특허문헌 0001) 1. 국내등록특허공보 등록번호 제1009764490000(2010.08.11)호
(특허문헌 0002) 2. 국내등록특허공보 등록번호 제1009764480000(2010.08.11)호
(특허문헌 0003) 3. 국내등록특허공보 등록번호 제1011393770000(2012.04.17)호
(특허문헌 0004) 4. 국내등록특허공보 등록번호 제1009692570000(2010.07.02)호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0026] 종래의 냉매는 냉매 중 암모니아가 냉매의 독성과 금속부식성, 조해성, 인체에 대한 유해성의 문제가 있어 이를 해결한 프레온계 가스의 냉매는 냉동능력이 양호하고 독성과 폭발성, 금속 부식성 및 인체의 유해성이 전혀 없는 매우 우수한 냉매로 개발되어 사용되어왔으나, 최근 CFC계의 냉매가 성층권의 오존(O3)을 파괴하는 사실이 판명되어 1996년부터 전폐되어 사용을 금지하고, 지구 온난화 현상을 유발하는 물질인 특정 프레온 R-11(CCl₃F), R-12(CCl₂F₂), R-13(CClF₃), R-22(CHClF₂), R-113 (Cl₂FC-CClF₂), R-114(ClF₂C-CClF₂)가 있고, 혼합냉매로서 R-404A, R-407A, R-407C, R-410A 등이 있다. 그러나 이들 냉매는 큰 온도구배(Temperature Grade)가 있어 증발기에 결빙현상이 크기 때문에 사용에 불편하여 이를 해결해야 하는 과제를 가지고 있다. 또한 공비 혼합냉매로서 R-500(R12/R152a) 및 R-502(R22/R115)등이 있으나 이들 냉매 역시 여전히 높은 온난화지수로 사용규제 대상이고, HFC(Hydrofluorocarbon)계인 R-134a(CF₃CFH₂)나 R-22(HCFC Hydrochloro fluorocarbon)계 또한 사용규제 대상이 되어 2017년부터 감축해나가고 있는 것이다.

[0028] 또 프레온 냉매에 공기와 수분이 섞이면 불화수소산이 발생되어 압축기와 파이프 등에 부식을 일으키는 결점으로 이 때문에 silica gel 등의 건조제를 이용한 방법으로 종래의 프레온 냉동기는 수분을 제거하는 방식을 채택하지 않으면 안된다.

[0030] 프레온 이외의 냉매로서 탄화수소계인 이소부탄, 프로판 등이 사용되고 있으나 가연성 및 폭발성이 있어 이에 대한 안전장치가 필요하고 기존의 가정용 냉장고 및 자동차 에어컨 등의 프레온 냉동기에 사용하려면 별도의 설계가 이루어져야 하는 문제점을 해결하는 것이 본 발명이 이루고자 하는 해결과제인 것이다.

과제의 해결 수단

[0032] 상기와 같은 목적을 해결하기 위하여 본 발명은 본 발명자가 선출원한 특허등록번호 제1009764480000(2010.08.11)호 냉매조성물을 개량한 것으로서, 자동차용 에어컨, 가정용 냉장고, 정수기, 상업용

냉동기 등에 사용되며, 비가연성이므로 사용자에게 안전하게 사용할 수 있고, 혼합 냉매이지만 첨가제를 이용하여 온도구배(Temperature Grade)를 최소화 한 기존의 냉동 사이클 CFC-12, HFC-134a, HFO-1234yf 등의 냉매를 사용한 냉동기구 등을 개조하거나 변경하지 않고도 Drop-in 타입으로 사용이 가능한 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I) 74~86 부피부, 프로판(C₃H₈) 14.5~25 부피부, 헥사메틸 실리콘 오일 0.1~0.5 부피부로 조성되거나, 이소부탄(C₄H₁₀)이 더 추가된 비가연성 친환경 냉매에 관한 것이다.

발명의 효과

[0034] 본 발명은 일반적인 자동차 에어컨, 가정용 냉장고, 냉동기 등의 냉동 기구에 기술적 설계 변화 없이 종래의 CFC계, HCFC계, HFC계, HFO계 냉매를 대체 사용이 가능하고 비 연소, 비폭발성의 안전성과 압축기 등의 금속의 부식이 없고 냉동시스템에서도 안전하며 인체에 유해성이 전혀 없는 새로운 냉매를 유용하게 사용할 수 있는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명은 자동차용 에어컨, 가정용 냉장고, 정수기, 상업용 냉동기 등에 사용되며, 비가연성이므로 사용자에게 안전하게 사용할 수 있고, 특히 혼합 냉매이지만 첨가제를 이용하여 온도구배(Temperature Grade)를 최소화 한 기존의 냉동 사이클 CFC-12, HFC-134a, HFO-1234yf 등의 냉매를 사용한 냉동기구 등을 개조하거나 변경하지 않고도 Drop-in 타입으로 사용이 가능한 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I) 74~86부피부 프로판(C₃H₈) 14.5~25 부피부, 헥사메틸 실리콘 오일 0.1~0.5 부피부로 조성되거나, 이소부탄(C₄H₁₀)이 더 추가된 비가연성 친환경 냉매에 관한 것이다.

[0038] 본 발명은 비가연성의 성질을 갖는 혼합 부피부 비율의 선택과 혼합방법을 제공한 냉매이다. 혼합 부피부 비율의 선택은 다음과 같은 과정으로 진행시켰다.

[0040] 더 바람직한 제조 방법으로서, 예를 들어 헥사메틸 실리콘 오일 0.1~0.5부피부를 시작으로, BP(Boiling Point)가 낮은 물질부터 트리플루오로아이오드메탄 74부피부를 시작으로 프로판(C₃H₈)(R290) 14.5~25부피부를 점차적으로 혼합한 다음 이 비가연성 친환경 냉매를 실시예 1, 4, 5, 8의 조성물을 최악의 조건조성에서의 가연성 실험과를 표 11에 자동차용 에어컨의 성능실험을 표 2에 가정용 냉장고의 오일 적합성 실험을 하여 표 12에 나타내었다. 표 13은 가정용 냉장고의 모세관 막힘 실험(CAPILLARY BLOCKAGE TEST)결과를 표 14는 가정용 냉장고의 반복적인 순간 운전-정지 실험(RAPID & ON-OFF CYCLE LIFE TEST)결과를 나타내었다.

[0042] 다만 첨가제를 종래의 선행기술보다 다른 첨가제의 함량을 보다 많이 적용한 것이 특징이다. 그 이유는 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I)이 가진 단점을 보완하기 위해 내열성, 내한성, 내마모성, 그리고 냉매와 냉동 오일의 혼합성을 향상시키기 위한 것을 보완하기 위한 것이다. 이러한 실험으로 얻은 부피부 비율의 비가연성 친환경 냉매는 다음과 같다.

[0044] 이하 본 발명의 실시예는 다음과 같다.

[0046] 실시예 1

[0047] 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I) 76 ℓ, 프로판(R290) 24 ℓ, 헥사메틸 실리콘오일(HMSO) 0.1 ℓ 를 혼합하여 비가연성 친환경 냉매를 제조하였다.

- [0049] 실시예 2
- [0050] 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I) 77 ℓ, 프로판(R290) 23 ℓ, 헥사메틸 실리콘오일(HMSO) 0.1 ℓ를 혼합하여 비가연성 친환경 냉매를 제조하였다.
- [0052] 실시예 3
- [0053] 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I) 78 ℓ, 프로판(R290) 22 ℓ, 헥사메틸 실리콘오일(HMSO) 0.1 ℓ를 혼합하여 비가연성 친환경 냉매를 제조하였다.
- [0054]
- [0055] 실시예 4
- [0056] 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I) 79 ℓ, 프로판(R290) 21 ℓ, 헥사메틸 실리콘오일(HMSO) 0.1 ℓ를 혼합하여 비가연성 친환경 냉매를 제조하였다.
- [0057] 실시예 5
- [0058] 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I) 76 ℓ, 프로판(R290) 12 ℓ, 이소부탄(R600a) 12 ℓ, 헥사메틸 실리콘오일(HMSO) 0.1 ℓ를 혼합하여 비가연성 친환경 냉매를 제조하였다.
- [0059]
- [0060] 실시예 6
- [0061] 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I) 77 ℓ, 프로판(R290) 12 ℓ, 이소부탄(R600a) 11 ℓ, 헥사메틸 실리콘오일(HMSO) 0.1 ℓ를 혼합하여 비가연성 친환경 냉매를 제조하였다.
- [0062]
- [0063] 실시예 7
- [0064] 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I) 78 ℓ, 프로판(R290) 11 ℓ, 이소부탄(R600a) 11 ℓ, 헥사메틸 실리콘오일(HMSO) 0.1 ℓ를 혼합하여 비가연성 친환경 냉매를 제조하였다.
- [0065]
- [0066] 실시예 8
- [0067] 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I) 79 ℓ, 프로판(R290) 11 ℓ, 이소부탄(R600a) 10 ℓ, 헥사메틸 실리콘오일(HMSO) 0.1 ℓ를 혼합하여 비가연성 친환경 냉매를 제조하였다.
- [0069] 본 발명에서 사용되는 첨가제 헥사메틸 실리콘 오일 0.1~0.5 ℓ (HMSO)는 초음파 혼합 시 콜로이드 현상을 유도하는데 사용되어지는 양이다.
- [0071] 첨가제를 이 범위 이상을 사용하면 영김현상이 일어나고 이하를 사용하면 콜로이드 현상이 발생하지 않는다. 이것은 아르곤 레이저(파장: 514.15nm)에 의한 산란 실험으로 확인할 수 있었으며, 본 발명의 혼합방법과 일반적인 혼합방법의 NIST REFPROP 9.1(National Institute of Standards and Technology) 프로그램으로 냉매를 제조하였을 때의 온도 구배(Temperature Gradient)를 표 1에 나타내었다.
- [0073] 표 2는 미국 냉동 공조 협회(ASHRAE) LBP 조건을 취하여 한국 G사 레조 차량 에어컨의 성능(COP)을 측정한 실험값들이다. 기존의 혼합방법(교반에 의한 방식)을 선택하였을 때 응축부, 압축부의 온도구배가 많이 생겼지만 본 발명의 혼합방법을 선택하였을 때 온도구배가 발생하지 않았음을 알 수 있었다. 이러한 결과로 해서 본 발명의 비가연성 친환경 냉매는 비가연성이며 냉동시스템에서 안전한 큰 공비 냉매임을 알 수 있는 것이다.

[0075] 가연성 실험을 위하여 ASTM E 681 또는 ISO 817 2014의 규격에 따라 최악의 충전 조성 실시예 1~8까지의 조성에 대하여 가연성 실험 결과를 표 11에 나타내었다. 따라서 본 발명의 비가연성 친환경 냉매는 비 가연성 큰 공비 혼합냉매임을 알 수 있게 되었다.

[0076] 표 12는 D사의 모델-BHRB51H 510 리터 급 가정용 냉장고를 과부하 실험(HEAVY LOAD LIFE TEST)한 결과이다.

[0078] 이 실험은 CF₃I를 기본으로 한 비가연성 혼합냉매와의 냉동 오일과의 호환성을 검증하기 위한 실험이다.

[0080] 표 1. 아르곤 레이저(파장:514.15mm)에 의한 혼합방법과 일반적인 혼합방법과의 온도 구배(Temperature Gradient) 헥사메틸 실리콘오일의 사용량은 공히 동일하므로 혼합비율에 기재하지 않았다.

표 1

실 험	혼합비율(부피부)	본 발명의 혼합방법으로 혼합한 온도구배	NIST Refprop 9.1 프로그램으로 혼합한 온도구배
실시예 1	CF ₃ I/R290(76/24)	0.22℃	2.9℃
실시예 2	CF ₃ I/R290(77/234)	0.22℃	3.1℃
실시예 3	CF ₃ I/R290(78/22)	0.23℃	2.3℃
실시예 4	CF ₃ I/R290(79/21)	0.23℃	2.3℃
실시예 5	CF ₃ I/R290/600a(76/12/12)	0.18℃	2.3℃
실시예 6	CF ₃ I/R290/600a(77/12/11)	0.19℃	2.4℃
실시예 7	CF ₃ I/R290/600a(78/11/11)	0.18℃	2.3℃
실시예 8	CF ₃ I/R290/600a(79/11/10)	0.18℃	2.3℃

[0087] 표 2. ASHRAE LBP 조건을 취하여 한국G사 레조 차량 에어컨의 성능(COP)을 측정한 실험 결과이다.

표 2

냉매	R134a	실시예1			실시예4			실시예5			실시예8		
주입량(g)	465	300	350	400	200	300	360	200	300	360	310	360	400
냉기온도(C)	12.8	14.7	12.1	10.6	17.9	14.4	12.4	17.9	14.4	12.4	14.4	12.7	13.4
소비전력(W)	770	674	675	866	534	704	762	534	704	752	708	577	732
압력(barg)	11.8	10.8	11.3	12.9	9.2	11.3	11.7	9.2	11.3	11.7	10.5	10.9	11.4
토출온도(C)	55.6	70.7	63.9	73.8	72.4	67.4	53.6	72.4	67.4	55.6	65.3	55.5	59.2
흡입온도(C)	12.9	22.0	12.0	21.0	26.2	21.6	12.5	26.2	21.6	11.5	19.9	12.7	16.4
외기온도(C)	29.2	26.3	27.5	28.7	26.5	26.9	27.3	26.5	26.9	27.3	29.5	29.1	29.1

[0090] 본 발명의 냉매가 최악의 조건 조성물에서도 큰 공비임을 나타내기 위하여 실시한 조성분리 시험(Fractionation Testing)의 결과가 표 3~10 이다.

- [0092] 본 실험에서는 미국의 표준연구소에서 개발한 리플랙(REFLEAK) 프로그램을 사용하여 최악의 조성(worst case formulation composition)을 결정하였다. 리플랙(REFLEAK)은 위에서 설명한 래프롭프(REFPROP) 9.1 프로그램을 사용하여 기체 상태나 액체 상태로 누출이 있을 경우 최악의 조성을 결정해 주는 프로그램이다. UL2182 기준은 몇몇 온도 조건하에서 용기 내에 액체 냉매가 90% 충전되었을 경우와 15% 충전되었을 경우에 대해 조성 분리 해석을 통해 최악의 조건을 결정할 것을 요구하고 있다. 그래서 본 발명의 비가연성 친환경 냉매의 경우 다음과 같은 상온 온도조건(25.0℃)하에서 조성 분리 해석을 수행하였다.
- [0094] 90% 충전시(CHARGING) : 25.0℃
- [0095] 조성 분리 해석을 하기 위해서는 조성에 대해 다음과 같은 정의를 내려야 한다.
- [0096] 충전 조성(CHARGING COMPOSITION) : 처음에 혼합(MIXTURE)해서 판매되는 냉매의 조성 최악 충전 조성: 배합시 오차(RANGE)가 있을 수밖에 없으므로 가연성 냉매가 가장 많이 배합된 조성, 냉매 배합 기계의 오차에 따라 다르며 충전 조성보다 가연성 냉매의 양이 보통 1부피부 정도 많은 것을 최악 충전 조성으로 정하고 실험 하였다.
- [0098] 이 같은 정의에 따라 본 발명의 비가연성 친환경 냉매에 있어서 충전 조성과 최악 충전 조성은 다음과 같이 결정된다.
- [0100] 최악의 충전 조성 : 1) 75부피부 CF3I / 25부피부R290
- [0101] 2) 76부피부CF3I / 24부피부R290
- [0102] 3) 77부피부CF3 I / 23부피부R290
- [0103] 4) 78부피부 CF3I / 22부피부R290
- [0104] 5) 75부피부CF3I / 13부피부R290 / 12부피부R600a
- [0105] 6) 76부피부CF3I / 13부피부R290 / 11부피부R600a
- [0106] 7) 77부피부CF3I / 12부피부R290 / 11부피부R600a
- [0107] 8) 78부피부CF3I / 12부피부R290 / 10부피부R600a
- [0109] 이런 조건들을 정한 뒤 REFPROP 9.1프로그램을 이용하여 최악의 누출 조성을 결정하였다. REFLEAK 프로그램은 15% 충전의 경우 아무런 온도 조건 없이 최악의 누출 조성을 계산했지만 90% 충전의 경우 25.0℃ 의 온도에서 90% 충전 미만에서 조성 분리 실험을 하였다.
- [0111] 표 3은 실시 예 1) 조성의 최악 충전 조성에서 기체와 액체가 새어 10%씩 누출 하였을 때의 남아 있는 조성 비율을,
- [0113] 표 4는 실시 예 2) 조성의 최악 충전 조성에서 기체와 액체가 새어 10%씩 누출 하였을 때의 남아 있는 조성 비율을,
- [0115] 표 5는 실시 예 3) 조성의 최악 충전 조성에서 기체와 액체가 새어 10%씩 누출 하였을 때의 남아 있는 조성 비율을,
- [0117] 표 6은 실시 예 4) 조성의 최악 충전 조성에서 기체와 액체가 새어 10%씩 누출 하였을 때의 남아 있는 조성 비율을,

[0119] 표 7은 실시 예 5) 조성의 최악 충전 조성에서 기체와 액체가 새어 10%씩 누출 하였을 때의 남아 있는 조성 비율을,

[0121] 표 8은 실시 예 4) 조성의 최악 충전 조성에서 기체와 액체가 새어 10%씩 누출 하였을 때의 남아 있는 조성 비율을,

[0123] 표 9는 실시 예 4) 조성의 최악 충전 조성에서 기체와 액체가 새어 10%씩 누출 하였을 때의 남아 있는 조성 비율을,

[0125] 표 3 비가연성 친환경 냉매 실시예 1을 25℃에 기체 및 액체 냉매를 10%씩 방출한 후 남은 냉매를 가스크로마토그래피(Gas Chromatograph) 에서 분석한 조성비

표 3

실험 온도 (℃)		25
최초 충전 %(Starting percent)		60% 충전
최초 조성물(Starting composition)		75.0/25.0
각각의 조성물 (Every composition)	누출(Leakage)%	잔여 조성물(부피부)
	10	75.1342/24.8658
	20	75.2494/24.7506
	30	75.3626/24.6374
	40	75.3968/24.6032
	50	75.5510/24.4490
	60	75.7294/24.2706
	70	75.7694/24.2306
	80	75.7936/24.2064
	90	75.0178/24.9822

[0128] 표 3의 조성물의 최초 조성물과 각각의 조성물 중 잔여조성물(부피부)의 기재에 있어서, 실시예 1의 조성물의 트리플루오로아이오드메탄(CF3I), 프로판(R290)의 명칭은 삭제한 채 성분의 부피부 를 순서대로 기재하였고, 헥사메틸 실리콘오일은 기재하지 않았다.

[0129] 표 4. 비가연성 친환경 냉매 실시예 2의 최악의 충전 조성을 25℃에 기체 및 액체냉매를 10% 씩 방출한 후 남은 냉매를 Gas Chromatograph 에서 분석한 조성비

표 4

실험 온도 ℃		25
최초 충전 %(Starting percent)		60% 충전
최초 조성물(Starting composition)		76.0/24.0
각각의 조성물 (Every composition)	누출(Leakage)%	잔여 조성물(부피부)
	10	76.4812/23.5188
	20	76.5019/23.4981
	30	76.5112/23.4888
	40	76.2047/23.7953
	50	76.1163/23.8837
	60	76.5801/23.4199
	70	76.1028/23.8972
	80	76.4231/23.5769
	90	76.5350/23.4650

[0132] 표 4의 조성물의 최초조성물과 각각의 조성물의 잔여조성물(부피부의 기재에 있어서, 실시예 2의 조성물의 조성성분인 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I), 프로판(R290)의 명칭은 삭제한 채 성분의 부피부를 순서대로 기재하였고, 헥사메틸 실리콘오일은 기재하지 않았다.

[0139] 표 5. 비가연성 친환경 냉매 실시예 3의 충전 조성을 25℃에 기체 및 액체 냉매를 10%씩 방출한 후 남은 냉매를 가스크로마토그래피(Gas Chromatograph)에서 분석한 조성비

표 5

실험 온도 (℃)		25
최초 충전 %(Starting percent)		60% 충전
최초 조성물(Starting composition)		77.0/23.0
각각의 조성물 (Every composition)	누출(Leakage)%	잔여조성물(부피부)
	10	77.1342/22.8658
	20	77.2494/22.7506
	30	77.3626/22.6374
	40	77.3968/22.6032
	50	77.5510/22.4490
	60	77.7294/22.2706
	70	77.7694/22.2306
	80	77.7936/22.2064
	90	77.0178/22.9822

[0141]

[0142] 표 5의 조성물의 최초조성물과 각각의 조성물의 잔여조성물(부피부)의 기재에 있어서, 실시예 3의 조성성분인 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I), 프로판(R290), 이소부탄(C₄H₁₀)의 명칭은 삭제한 채 성분의 부피부를 순서대로 기재하였고, 헥사메틸 실리콘오일은 기재하지 않았다.

[0144] 표 6. 비가연성 친환경 냉매 실시예 4의 최악의 충전 조성을 25℃에 기체 및 액체 냉매를 10%씩 방출한 후 남은 냉매를 가스크로마토그래피(Gas Chromatograph)에서 분석한 조성비

표 6

실험 온도 (℃)		25
최초 충전 %(Starting percent)		60% 충전
최초 조성물(Starting composition)		78.0/22.0

[0146]

각각의 조성물 (Every composition)	누출(Leakage)%	잔여조성물(부피부)
	10	78.1432/21.8568
	20	78.2449/21.7551
	30	78.6326/21.3674
	40	78.9367/21.0633
	50	78.5003/21.4997
	60	78.2795/21.7205
	70	78.6794/21.7606
	80	78.7546/21.2454
	90	78.3778/21.6222

[0147]

[0148]

표 6의 조성물의 최초조성물과 각각의 조성물의 잔여조성물(부피부)의 기재에 있어서,

[0149]

실시예 4의 조성물의 조성성분인 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I), 프로판(R290)의 명칭은 삭제한 채 성분의 부피부를 순서대로 기재하였고, 헥사메틸 실리코닐은 기재하지 않았다.

[0151]

표 7. 비가연성 친환경 냉매 실시예 5의 최악의 충전 조성을 25℃에 기체 및 액체 냉매를 10%씩 방출한 후 남은 냉매를 가스크로마토그래피(Gas Chromatograph)에서 분석한 조성비

표 7

[0155]

실험 온도 ℃	25
최초 충전 %(Starting percent)	60% 충전
최초 조성물(Starting composition)	75.0/13.0/12.0
각각의 조성물 (Every Composition)	누출(Leakage) % 잔여조성물(부피부)
	10 75.0958/12.3421/12.5621
	20 75.5986/12.2070/12.1944
	30 75.1596/12.7321/12.1083
	40 75.1276/12.6910/12.1814
	50 75.0200/12.9691/12.0109
	60 75.1639/12.5716/12.2645
	70 75.7022/12.1844/12.1134
	80 75.2822/12.5591/12.1587
	90 75.3482/12.4127/12.2391

[0156]

표 7의 조성물의 최초 조성물과 각각의 조성물의 잔여조성물(부피부)의 기재에 있어서,

[0157]

실시예 5의 조성성분인 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I), 프로판(R290), 이소부탄(C₄H₁₀)의 명칭은 삭제한 채 성분의 부피부를 순서대로 기재하였고, 헥사메틸 실리코닐은 기재하지 않았다.

[0166] 표 8. 비가연성 친환경 냉매 실시예 6의 최악의 충전 조성을 25℃에 기체 및 액체 냉매를 10%씩 방출한 후 남은 냉매를 가스크로마토그래피(Gas Chromatograph)에서 분석한 조성비

표 8

[0167]

실험 온도 (℃)		25
최초 충전 %(Starting percent)		60% 충전
최초 조성물(Starting composition)		76.0/13.0/11.0
각각의 조성물 (Every composition)	누출(Leakage)%	잔여조성물(부피부)
	10	76.0968/12.8812/11.0220
	20	76.0896/12.8700/11.0404
	30	76.1569/12.8021/11.0410
	40	76.1726/12.7019/11.1255
	50	76.0020/12.9961/11.0019
	60	76.1358/12.7516/11.1126
	70	76.0722/12.8846/11.0432
	80	76.2482/12.5549/11.1969
	90	76.3082/12.4110/11.2808

[0169] 표 8의 조성물의 최초 조성물과 각각의 조성물의 잔여조성물(부피부)의 기재에 있어서, 실시예 6의 조성성분인 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I), 프로판(R290), 이소부탄(C₄H₁₀)의 명칭은 삭제한 채 성분의 부피부를 순서대로 기재하였고, 헥사메틸 실리콘오일은 기재하지 않았다.

[0175] 표 9. 비가연성 친환경 냉매 실시예 7의 최악의 충전 조성을 25℃에 기체 및 액체 냉매를 10%씩 방출한 후 남은 냉매를 가스크로마토그래피(Gas Chromatograph)에서 분석한 조성비

표 9

[0176]

실험 온도 (℃)		25
최초 충전 %(Starting percent)		60% 충전
최초 조성물(Starting composition)		77.0/12.0/11.0
각각의 조성물 (Every composition)	누출(Leakage)%	잔여조성물(부피부)
	10	77.1256/11.7812/11.0932
	20	77.2456/11.3511/11.4033
	30	77.0357/11.8175/11.1468
	40	77.3856/11.5119/11.1025
	50	77.4320/11.1235/11.4445
	60	77.5701/11.3411/11.0888
	70	77.6822/11.3115/11.0063
	80	77.2482/11.2455/11.5063
	90	77.7053/11.2110/11.0847

[0177] 표 9의 조성물의 최초 조성물과 각각의 조성물의 잔여조성물(부피부)의 기재에 있어서, 실시예 7의 조성성분인 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I), 프로판(R290), 이소부탄(C₄H₁₀)의 명칭은 삭제한 채 성분의 부피부를 순서대로 기재하였고, 헥사메틸 실리콘오일은 기재하지 않았다.

[0184] 표 10. 비가연성 친환경 냉매 실시예 8의 최악의 충전 조성을 25℃에 기체 및 액체 냉매를 10%씩 방출한 후 남은 냉매를 가스크로마토그래피(Gas Chromatograph)에서 분석한 조성비

표 10

실험 온도 (℃)		25
최초 충전 %(Starting percent)		60% 충전
최초 조성물(Starting composition)		78.0/12.0/10.0
각각의 조성물 (Every composition)	누출(Leakage)%	잔여조성물(부피부)
	10	78.1235/11.5744/10.3021
	20	78.3457/11.3004/10.3539
	30	78.2574/11.3500/10.3926
	40	78.7126/11.2119/10.0755
	50	78.5520/11.1922/10.0019
	60	78.1588/11.6616/10.2558
	70	78.4882/11.0057/10.5061
	80	78.6211/11.1755/10.2034
	90	78.8102/11.0910/10.0988

[0187] 표 10의 조성물의 최초 조성물과 각각의 조성물의 잔여조성물(부피부)의 기재에 있어서, 실시예 8의 조성성분인 트리플루오로아이오드메탄(CF₃I), 프로판(R290), 이소부탄(C₄H₁₀)의 명칭은 삭제한 채 성분의 부피부를 순서대로 기재하였고, 헥사메틸 실리콘오일은 기재하지 않았다.

[0193] 표 11. ASTM E 681 또는 ISO 817 2014의 규격에 따라 23℃에서의 최악의 충전 조건의 실시예 1~8까지의 가연성 실험한 결과

표 11

실험	가 연 성 실험			
	일반적 혼합방법		본 발명의 혼합방법	
	하한치	상한치	하한치	상한치
실시예1	불지 않음	불지 않음	불지 않음	불지 않음
실시예2	불지 않음	불지 않음	불지 않음	불지 않음
실시예3	불지 않음	불지 않음	불지 않음	불지 않음

실시예4	불지 않음	불지 않음	불지 않음	불지 않음
실시예5	불지 않음	불지 않음	불지 않음	불지 않음
실시예6	불지 않음	불지 않음	불지 않음	불지 않음
실시예7	불지 않음	불지 않음	불지 않음	불지 않음
실시예8	불지 않음	불지 않음	불지 않음	불지 않음

[0196] 그러므로 본 냉매의 경우 최악 충전 조성에서 발생할 수 있는 최악 누출 조성은 가장 가연성이 많은 조성의 경우에도 비 가연성의 조성인 CF3I가 남아 있고 같은 비율로 남아 있는 것으로 보아 큰 공비 냉매이고 비 가연성 냉매임을 알 수 있다.

[0198] 또 CF3I를 혼합한 냉매는 냉동 오일과의 호환성 및 수분이 50ppm이상 들어 있을 최악의 조건에서 냉동 장치에 사용되는 자재 적합성을 보기 위하여 과부하실험(HEAVY LOAD LIFE TEST), 모세관 막힘 실험(CAPILLARY BLOCKAGE TEST), 반복적인 순간 운전-정지 실험(RAPID & ON-OFF CYCLE LIFE TEST)을 하였다.

[0200] 그 결과를 표 12에 과부하실험(HEAVY LOAD LIFE TEST)을, 표 13에 모세관 막힘 실험(CAPILLARY BLOCKAGE TEST)을, 표 14에 반복적인 순간 운전-정지 실험(RAPID & ON-OFF CYCLE LIFE TEST) 결과를 나타내었다.

[0202] 표 12. 과부하실험(HEAVY LOAD LIFE TEST)

[0203] 1) 실험 조건(TEST CONDITIONS) : (니케이, 아메리콜드, 도시바 규격)

[0204] 흡입 압력(SUC. PRESS.) : 1 Kg_f/cm²

[0205] 토출 압력(DIS. PRESS.) : 25~30 Kg_f/cm²

[0206] 운전 시간(RUNNING TIME) : 1,000시간

[0207] 압축기(COMPRESSOR) : D사의 R-134a용

[0208] 압축기 케이스 온도(COMP. CASE TEMP) : 100±5℃

[0210] 2) 실험 결과

표 12

적용 부품		실시예1	실시예4	실시예5	실시예8
흡입 밸브(SUC. VALVE)		좋음	좋음	좋음	좋음
토출 밸브 조립품 (DIS. VALVE ASS' Y)		좋음	좋음	좋음	좋음
순환 소음기 조립품(DEL. MUFF. ASS' Y)		좋음	좋음	좋음	좋음
피스톤(PISTON)		좋음	좋음	좋음	좋음
블록(BLOCK)		좋음	좋음	좋음	좋음
PAG-105 오일	색깔(COLOR) *	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5
	TAN(mgKOH/g)0.10이하	0.0754	0.0733	0.0741	0.0723
	수분 (PPM)20이하	2	3	3	2
L/SHELL ASS' Y		좋음	좋음	좋음	좋음

[0213] * 색깔 <COLOR> L0.5 : 아주 옅은 담황색

표 13. 모세관 막힘 실험(CAPILLARY BLOCKAGE TEST)

- 1) 실험 조건(TEST CONDITIONS) : (G.E 규격)
- 응축온도(CONDENSING TEMP) : 54.4℃
- 모세관 유출 구 온도 (CAPILLARY OUTLET TEMP) : -29℃
- 모터 바람 온도 (MOTOR WINDING TEMP) : 140℃
- 압축기 케이스 온도 (COMP. CASE TEMP) : 110℃
- 운전 시간(RUNNING TIME) : 4주(672 시간)
- 압축기(COMPRESSOR) : D사
- 냉동오일(REF. OIL) : S-22T 일본 에너지
- 캡과 튜브(CAP-TUBE) : $\varnothing$ 0.75 × 2.12 m
- 드라이어(DRYER) : XH-5 (R-134a 전용)

2) 실험 결과 (TEST RESULT)

표 13

적용 부품		실시예1	실시예4	실시예5	실시예8
흡입 밸브(SUC. VALVE)		좋음	좋음	좋음	좋음
토출 밸브 조립품 (DIS. VALVE ASS' Y)		좋음	좋음	좋음	좋음
순환 소음기 조립품(DEL. MUFF. ASS' Y)		좋음	좋음	좋음	좋음
피스톤(PISTON)		좋음	좋음	좋음	좋음
블록(BLOCK)		좋음	좋음	좋음	좋음
오일	색깔(COLOR) *	L1.5	L1.5	L1.5	L1.5
	TAN(mgKOH/g)0.10 이하	0.0366	0.0457	0.0422	0.0453
	수분(PPM)20 이하	0	1	1	0
L/SHELL ASS' Y		좋음	좋음	좋음	좋음
CAPILLARY WAITE	FLOW CHANGEABLE	3.3%	3.0%	2.0%	3.5%
	인넷 튜브(INLET TUBE)	좋음	좋음	좋음	좋음
	아웃넷 튜브(OUTLET TUBE)	좋음	좋음	좋음	좋음

* 색깔<COLOR> L1.5 : 황색, L3.0 밤색

표 14. 반복적인 순간 운전-정지 실험(RAPID & ON-OFF CYCLE LIFE TEST)

- 1) 반복적인 순간 운전-정지 실험조건(RAPID CYCLE TEST CONDITIONS) : (G.E 규격)
- 흡입 압력(SUC. PRESS) : 1.0 ± 0.5kgf/cm²
- 토출 압력(DIS. PRESS) : 23 ± 2 kgf/cm²
- 작동 시간(ON-TIME) : 15 sec
- 정지 시간(OFF-TIME) : 15 sec
- 압축기 케이스 온도(COMP CASE TEMP) : 90 ± 5℃
- 운전 시간(RUNNING TIME) : 1,000hr
- 압축기(COMPRESSOR) : D사

[0241] 냉동 오일(REF. OIL) : FREOL S-22T (일본에너지)

[0243] 2) 운전-정지 환경 실험(ON-OFF TEST CONDITIONS) : (AMERICOLD SPEC.)

[0244] 흡입 압력(SUC. PRESS) : $1.0 \pm 0.5 \text{ kgf/cm}^2$

[0245] 토출 압력(DIS. PRESS) : $23 \pm 2 \text{ kgf/cm}^2$

[0246] 가동 시간(ON-TIME) : 15 min

[0247] 정지 시간(OFF-TIME) : 15 min

[0248] 압축기 케이스 온도(COMP CASE TEMP) : $90 \pm 5^\circ\text{C}$

[0249] 운전 시간(RUNNING TIME) : 1,000hr

[0250] 압축기(COMPRESSOR) : D사

[0251] 냉동 오일(REF. OIL) : FREOL S-22T (일본에너지)

[0253] 3) 실험 결과

표 14

[0254]

적용 부품			실시예1	실시예4	실시예5	실시예8
흡입 밸브(SUC. VALVE)			좋음	좋음	좋음	좋음
토출 밸브 조립품 (DIS. VALVE ASS' Y)			좋음	좋음	좋음	좋음
순환 소음기 조립품(DEL. MUFF. ASS' Y)			좋음	좋음	좋음	좋음
피스톤(PISTON)			좋음	좋음	좋음	좋음
블록(BLOCK)			좋음	좋음	좋음	좋음
오일	색깔(COLOR) *	RAPI D	L1.0	L1.0	L1.0	L1.0
		ON-OFFCYCLE	L1.0	L1.0	L1.0	L1.0
	TAN(mgKOH/g) 0.10 이하	RAPI D	0.0405	0.0522	0.0521	0.0431
		ON-OFFCYCLE	0.0439	0.0548	0.0493	0.0374
	수분(PPM)20이하	RAPI D	16.3	16.5	17.1	16.4
		ON-OFFCYCLE	15.3	14.3	15.1	15.6
L/SHELL ASS' Y			좋음	좋음	좋음	좋음

[0256] * 색깔 <COLOR> L1.0 : 담황색